

AQUEOUS GEL AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP2000212544
Publication date: 2000-08-02
Inventor: SUMIYA MITSURU
Applicant: KOBAYASHI PHARMA
Classification:
- international: **A23L1/05; B01J13/00; C09K3/00; A23L1/05; B01J13/00; C09K3/00; (IPC1-7): C09K3/00; A23L1/05; B01J13/00**
- european:
Application number: JP19990012525 19990120
Priority number(s): JP19990012525 19990120

Report a data error here

Abstract of **JP2000212544**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gel having stable gel properties, form retention of the gel and no change in appearance and functions with the lapse of time and to provide its production method.

SOLUTION: This aqueous gel is an aqueous gel of a polysaccharide including a buffer controlling pH of the aqueous gel \geq pH 5 and can be produced by compounding the buffer controlling the pH of the aqueous gel to be \geq pH 5 into an aqueous sol of the polysaccharide and gelling. The buffer is preferably one which can control the pH of the aqueous gel to be pH 5 to pH 11 preferably pH 6 to pH 9 (more preferably pH 7 to pH 9).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212544

(P2000-212544A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	L 4 B 0 4 1
A 2 3 L 1/05		B 0 1 J 13/00	E 4 G 0 6 5
B 0 1 J 13/00		A 2 3 L 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-12525

(22) 出願日 平成11年1月20日(1999.1.20)

(71) 出願人 000186588

小林製薬株式会社

大阪府大阪市中央区道修町4丁目3番6号

(72) 発明者 角谷 満

大阪府大阪市中央区道修町4丁目3番6号

小林製薬株式会社内

(74) 代理人 100077780

弁理士 大島 泰甫 (外2名)

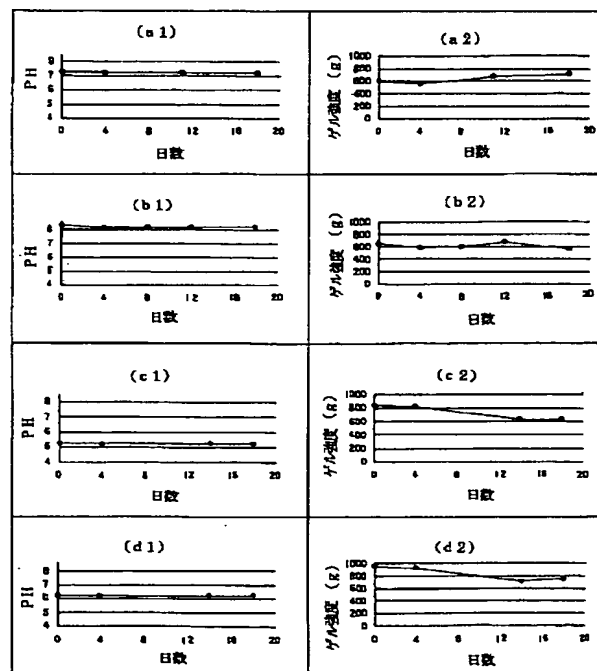
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ゲル剤及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ゲル物性が安定化し、ゲルの保形性が維持され、ゲルの外観及び機能の経時変化が生じない水性ゲル剤及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 多糖類の水性ゲルに、該水性ゲルのpHをpH5以上の範囲のpHに調整する緩衝剤が含有されていることを特徴とする水性ゲル剤であり、これは、多糖類の水性ゾルに、水性ゲルのpHをpH5以上の範囲のpHに調整する緩衝剤を配合し、その後ゲル化することにより製造できる。なお、緩衝剤としては、水性ゲルのpHをpH5～pH11の範囲pHに調整する緩衝剤が好ましく、より好ましくは、水性ゲルのpHをpH6～pH9 (更に好ましくはpH7～pH9) の範囲に調整するものがよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多糖類の水性ゲルに、該水性ゲルのpHをpH5以上の範囲のpHに調整する緩衝剤が含有されていることを特徴とする水性ゲル剤。

【請求項2】 前記緩衝剤が、前記水性ゲルのpHをpH6～pH9の範囲のpHに調整するものであることを特徴とする請求項1記載の水性ゲル剤。

【請求項3】 前記多糖類が、ジェランガム、グアーガム、ローカストビーンガム、ペクチン、カラギーナン、キサンタンガム、ゼラチンの少なくとも一種であることを特徴とする請求項1又は2記載の水性ゲル剤。

【請求項4】 多糖類の水性ゾルに、水性ゲルのpHをpH5以上の範囲のpHに調整する緩衝剤を配合し、その後ゲル化することを特徴とする水性ゲル剤の製造方法。

【請求項5】 水性ゲルのpHをpH5以上の範囲のpHに調整する緩衝剤を配合した多糖類の水性ゾルを作成し、その後ゲル化することを特徴とする水性ゲル剤の製造方法。

【請求項6】 前記緩衝剤が、水性ゲルのpHをpH6～pH9の範囲のpHに調整するものであることを特徴とする請求項4又は5記載の水性ゲル剤の製造方法。

【請求項7】 前記天然多糖類がジェランガム、グアーガム、ローカストビーンガム、ペクチン、カラギーナン、キサンタンガム、ゼラチンうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項4、5又は6記載の水性ゲル剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性ゲル剤及びその製造方法、特に、ゲル自体の保形性が長期に渡り安定化された水性ゲル剤及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に、多糖類の水性ゲル剤は、香料等の添加物や多糖類自体の酸化による分解により、pHがより酸性側に移行する。その結果、多糖類の分解や架橋剤の解離が促進され、それに伴い、ゲルの軟化を招き、ゲルの保形性が損なわれるばかりか、水が分離して水の層を生じたりする。これは、ゲルの外観及び機能を損ない、ゲル剤の商品価値の低下を招く問題があった。

【0003】これを改良するため、酸化されにくい香料等を選択して配合する試みがなされたが、前記問題はあまり改善されるには至らなかった。また、特開平167037号、特開平2-219548号には、カラギーナン、ファーセララン、ゼラチン等でもってフルーツゼリー等の酸性ゲル化物をつくる際に、アルギン酸単体若しくはアルギン酸と他の酸剤、又は、ペクチン単体若しくはペクチンと他の酸剤を用いる酸性ゲル化物の品質劣化防止方法が記載されているが、酸性ゲル化物だけのゲル劣化防止に関する改良技術であるばかりか、前記問題を

十分解決したものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、ゲル物性が安定化し、ゲルの保形性が維持され、ゲルの外観及び機能の経時変化を生じない水性ゲル剤及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するため鋭意研究した結果、緩衝剤を用い、水性ゲルのpHを所定の範囲のpHに調整することにより、ゲル物性が安定化し、ゲルの保形性が維持されることを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明のうち請求項1記載の発明は、多糖類の水性ゲルに、該水性ゲルのpHをpH5以上の範囲のpHに調整する緩衝剤が含有されていることを特徴とする水性ゲル剤である。

【0007】ここで、多糖類の水性ゲルとは、多糖類をゲル化剤とする水性ゲルであり、多糖類の水性ゲル化物であれば、特に限定されないが、好ましくは、請求項3記載の多糖類、すなわち、ジェランガム、グアーガム、ローカストビーンガム、ペクチン、カラギーナン、キサンタンガム、ゼラチンのうちの少なくとも一種をゲル化剤とする水性ゲル化物が例示される。なお、この場合、水性ゲル化物とは水を媒体とするゲル化物の意味であるが、媒体は100%水である必要はなく、例えば、水に他の有機溶媒等（アルコール、イソパラフィン等）が混入されていてもよい。

【0008】水性ゲルのpHをpH5以上の範囲pHに調整する緩衝剤としては、特に限定されないが、pH5以上の範囲のpHをほぼ一定にする緩衝作用を有する緩衝溶液が挙げられ、例えば、クエン酸／クエン酸ナトリウム、3、3-ジメチルグルタル酸／水酸化ナトリウム、カコジル酸ナトリウム／塩酸、マレイン酸水素ナトリウム／水酸化ナトリウム、リン酸水素2ナトリウム／リン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム／水酸化ナトリウム、イミダゾール／塩酸、S-コリジン

(2, 4, 6-トリメチルピリジン)／塩酸、5, 5-ジエチルバルビツール酸ナトリウム／塩酸、N-エチルモルホリン／塩酸、ピロリン酸ナトリウム／塩酸、TRIS (2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール)／塩酸等の各水溶液が挙げられる。なお、緩衝剤としては、水性ゲルのpHをpH5～pH11の範囲pHに調整する緩衝剤が好ましく、より好ましくは、請求項2記載の発明の如く、水性ゲルのpHをpH6～pH9 (更に好ましくはpH7～pH9) の範囲に調整するものが好ましい。

【0009】水性ゲルのpHをpH5以上の範囲のpHに調整する緩衝剤を用いるのは、水性ゲルのpHが5未満では、水性ゲル剤の長期に亘る保形性維持が十分でないからである。なお、ゲルのpHが11を超えると香

料、消臭剤等の他の添加剤に悪影響を及ぼす場合があり、また、ゲルの pH が 9 を超えると、色素によっては脱色が生じる場合がある。

【0010】本発明の水性ゲル剤には、芳香機能の付加のため、香料（例えば、ラベンダー、レモン、オレンジ、ローズ、ジャスミン、ペパーミント等の天然香料、リモネン、ターピノレン、ゲラニオール、シトロネロール、酢酸エチル等の合成香料、又はこれらをブレンドした調合香料等）が含有されていてもよいし、また、消臭機能の付加のため、消臭剤（例えば、ベタイン構造を有する消臭剤、緑茶・柿・ツバキ・コナラ・フキ等天然植物から抽出される消臭剤、フタロシアニン誘導体、サイクロデキストリン等）が含有されていてもよい。この場合、芳香剤の含有量は 0.1 重量%～10 重量%とし、消臭剤の含有量は 0.1 重量%～10 重量%とするのが好ましい。さらに、目的に応じ、色素、界面活性剤、紫外線吸収剤、防腐剤、キレート剤、苦み剤等が適宜配合されていてもよい。

【0011】このように構成すると、多糖類の水性ゲル剤は、ゲル強度等のゲル物性が安定化し、ゲルの保形性が長期に亘り維持され、ゲルの外観及び機能の経時変化がほとんど生じない。これは、緩衝剤の緩衝作用により、pH が 5 以上の範囲に維持される結果、ゲル化剤である多糖類の酸による加水分解が抑制されることによると考えられる。

【0012】本発明のうち請求項 4 記載の発明は、製造される水性ゲルの pH を pH 5 以上の範囲の pH に調整する緩衝剤を配合した多糖類の水性ゾルを作成し、その後ゲル化することを特徴とする水性ゲル剤の製造方法であり、請求項 5 記載の発明は、製造される水性ゲルの pH を pH 5 以上の範囲の pH に調整する緩衝剤を配合した多糖類の水性ゾルを作成し、その後ゲル化することを特徴とする水性ゲル剤の製造方法である。

【0013】ここで、多糖類の水性ゾルとしては、多糖類のコロイド溶液又は粘性流体のうち、ゲル化作用によりゲル化するものであれば、特に限定されないが、好ましくは、請求項 7 記載の多糖類、すなわち、ジェランガム、グアーガム、ローカストビーンガム、ペクチン、カラギーナン、キサンタンガム、ゼラチンの内の少なくとも一種の水性ゾルが例示される。なお、この場合、水性とは、水が、必ずしも、100%媒体となっている必要はなく、例えば、水に他の有機溶媒（アルコール、イソパラフィン等）が混合されていてもよい。また、ゲル化作用としては、温度、塩濃度、pH 等の変化によるものが例示される。

【0014】多糖類の水性ゲルの pH を pH 5 以上の範囲の pH に調整する緩衝剤としては、特に限定されないが、pH 5 以上の範囲の pH をほぼ一定にする緩衝作用を有する緩衝溶液が挙げられ、例えば、クエン酸/クエン酸ナトリウム、3,3-ジメチルグルタル酸/水酸化

ナトリウム、カコジル酸ナトリウム/塩酸、マレイン酸水素ナトリウム/水酸化ナトリウム、リン酸水素 2 ナトリウム/リン酸 2 水素ナトリウム、リン酸 2 水素カリウム/水酸化ナトリウム、イミダゾール/塩酸、S-コリジン（2,4,6-トリメチルピリジン）/塩酸、5,5-ジエチルバルビツール酸ナトリウム/塩酸、N-エチルモルホリン/塩酸、ピロリン酸ナトリウム/塩酸、TRIS（2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール）/塩酸等の各水溶液が挙げられる。なお、緩衝剤としては、水性ゲルの pH を pH 5～pH 11 の範囲 pH に調整する緩衝剤が好ましく、より好ましくは、請求項 6 記載の発明の如く、水性ゲルの pH を pH 6～pH 9（更に好ましくは pH 7～pH 9）の範囲に調整するものが好ましい。

【0015】水性ゲルの pH を pH 5 以上の範囲の pH に調整する緩衝剤を用いるのは、水性ゲルの pH が 5 未満では、水性ゲル剤の長期に亘る保形性維持が十分でないからである。なお、ゲルの pH が 11 を超えると香料、消臭剤等の他の添加剤に悪影響を及ぼす場合があり、また、ゲルの pH が 9 を超えると、色素によっては脱色が生じる場合がある。

【0016】本発明に用いる多糖類のゾルには、得られるゲル剤に芳香機能を付加するため、香料（例えば、ラベンダー、レモン、オレンジ、ローズ、ジャスミン、ペパーミント等の天然香料、リモネン、ターピノレン、ゲラニオール、シトロネロール、酢酸エチル等の合成香料、又はこれらをブレンドした調合香料等）が含有されていてもよいし、また、消臭機能の付加のため、消臭剤（例えば、ベタイン構造を有する消臭剤、緑茶・柿・ツバキ・コナラ・フキ等の天然植物から抽出される消臭剤、フタロシアニン誘導体、サイクロデキストリン等）が含有されていてもよい。この場合、芳香剤の含有量は 0.1 重量%～10 重量%とし、消臭剤の含有量は 0.1 重量%～10 重量%とするのが好ましい。

【0017】さらに、目的に応じ、色素、界面活性剤、紫外線吸収剤、防腐剤、キレート剤、苦み剤等が適宜配合されていてもよい。なお、これらの配合剤の配合の順序は、緩衝剤の配合の前後を問わない。

【0018】このように構成すると、ゲル強度等のゲル物性が安定化し、ゲルの保形性が長期に亘り維持され、ゲルの外観及び機能の経時変化がほとんど生じないゲル剤が簡単にしかも安価に製造できる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこの実施の形態に示す、水性ゲル剤の製造方法及びこの用法により製造された水性ゲル剤に限定されるものではない。

【0020】本発明の実施の形態に係るゲル剤は、カラギーナン、ジェランガムに水を加え、加温下、攪拌して溶解調整したゾルに、ゲルの pH を pH 6～pH 9 の範

囲の pH に調整する緩衝剤を配合し、これを常温に冷却して製造する。この場合、香料又は消臭剤、無機塩、色素、防腐剤等が、ゲル化の前であれば緩衝剤配合の前後を問わず、何時でも配合できる。これらの配合剤は少量の水に溶かし配合するのがゾル内への分散を容易にするので好ましい。また、同時に配合するより個別に間隔を置いて配合する方が、高濃度でお互いが接触することによる悪影響が回避できて好ましい。

【0021】以上の如くして製造されたゲル剤は、香料、消臭剤等が配合されていれば、それぞれ、芳香ゲル剤、消臭ゲル剤等として、トイレなどに使用できる。このゲルは、長期に亘り保形性が維持され、商品価値の高い物である。

【0022】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるもの

ジェランガム
塩化カリウム
香料
界面活性剤
防腐剤
色素
pH 7.2 の緩衝剤
イオン交換水

【0025】（実施例 2、3、4）緩衝剤として、それぞれ、pH 8.2（和光純薬株式会社製 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオールと和光純薬株式会社製 2N 塩酸にて調整）、pH 5.2（和光純薬株式会社製 クエン酸と和光純薬株式会社製 クエン酸ナトリウムにて調整）、pH 6.2（和光純薬株式会社製 クエン酸と和光純薬株式会社製 クエン酸ナトリウムにて調整）の緩衝剤の 1.00 重量%を配合した以外は、実施例 1 と同様にして、各実施例の水性ゲル剤を得た。

【0026】（比較例 1）香料（高砂香料株式会社製 KT-5359）の 2.00 重量%を配合し、緩衝剤を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、水性ゲル剤を得た。

【0027】（比較例 2）緩衝剤を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、水性ゲル剤を得た。

【0028】（水性ゲル剤の評価方法）水性ゲルのゲル強度；ゲル強度測定装置として、サン科学株式会社製 総合物性測定装置（SUN RHCO METRE CR-200DL）を用い、実施例 1～4、比較例 1、2 の水性ゲル剤のゲル強度を、図 3 に示すようにして測定した。すなわち、図 3 に示す装置において、試料台が上に移動すると、ゲルは、固定された NO. 1 の感圧軸のローター部を押し、ローター部はゲル内に侵入する。このローター部は感圧センサーとなっているので、本装置はローター部のゲル内への侵入時の応力を測定して、ゲル強度値（g）を表示する。この表示値をゲル強度の測定

ではない。

【0023】（実施例 1）水の 80 重量%に、攪拌しながら、ゲル化剤としてジェランガム（粉体）を分散させつつ 95℃ に加温し、次に、攪拌下、塩化カリウムの水溶液を添加し、その後温度を下げて、攪拌下、抗酸化性の香料（高砂香料株式会社製 KT-6066）と界面活性剤（ポリオキシエチレン（12mo1）アルキル（C12～C14））エーテル）の混合液を添加し、更に、攪拌下、防腐剤（P-オキシ安息香酸エチル）と色素（ローダミン）の水溶液を添加し、最後に、攪拌下、pH 7.2 の緩衝剤（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）を添加して合計 100 重量%とし、ゲル化により系が固まる約 40℃ に冷却されるまでに筒状容器に充填して水性ゲル剤を得た。

【0024】この場合の各配合剤の配合量は次の通りである。

1. 00 重量%
0. 20 重量%
2. 00 重量%
3. 00 重量%
0. 01 重量%
0. 01 重量%
1. 00 重量%
92. 78 重量%

値とした。測定結果を図 1、図 2 に示す。

【0029】なお、測定条件は次の通りである。

感圧軸；圧縮弾性用の NO. 1 であって、接触面がφ10mm の円形、

ゲル内侵入のストローク；10mm、

試料台移動速度；60mm/min、

測定温度；25℃。

【0030】水性ゲルの pH 値；pH メーター計（株式会社堀場製作所製 ガラス電極式水素イオン濃度系 F-22 型）を用い、電極を、円筒状容器に水性ゲルが充填された実施例 1～5、比較例 1、2 の水性ゲル剤に差し込んで、pH 値を測定した。

【0031】図 2 a、b に示すように、緩衝剤の含有されていない比較例 1、2 は、製造後の日数経過によりそのゲル強度が大きく低下する。特に、香料（高砂香料株式会社製 KT-5359）の配合された比較例 1（図 2 a）は、pH 値が常時低く、日数の経過と共に、ほぼ直線的にゲル強度が低下し、1 週間程度でゲル強度は 100g 未満となり、非常に柔らかい、形の崩れやすいゲルになってしまう。また、抗酸化性の香料（高砂香料株式会社製 KT-6066）が配合された比較例 2（図 2 b）は、pH 値が比較例 1 より高く、ゲル強度低下の程度は、比較例 1 より緩やかであるものの、10 日程度の経過で、ゲル強度は初期の半分以下となる。

【0032】一方、図 1 a、b、c、d に示すように、pH 5 以上の緩衝剤が含有された実施例 1～4 は、いず

れも、ゲルのpH値の日数経過による変化がなく一定であり、ゲル強度の変化も少ない。特に、pHが7を超える(図1a、b)と、ゲル強度もほぼ一定となり、中性若しくはアルカリ側では、加水分解や架橋剤による解離がほとんど生じないことを示している。なお、pH5.2(図1c)又はpH6.2(図1d)の酸性側では、加水分解は少し起こると考えられ、そのため、時間の経過と共に、ゲル強度はやや低下する。この場合も、pH6.2の場合が、pH5.2の場合より、ゲル強度の低下の程度が小さく、ゲル強度の低下は酸によるゲル化剤の分解や架橋剤の解離によると考えられる

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のゲル剤によれば、ゲル強度等のゲル物性が安定化し、ゲルの保形性が長期に亘り維持され、ゲルの外観及び機能の経時変化がほとんど生じない。これは、緩衝剤の緩衝作用により、pHが5以上の範囲に維持される結果、ゲル化剤である多糖類の酸による加水分解や架橋剤の解離が抑制されることによると考えられる。また、本発明のゲル剤の製

造方法によれば、上記ゲル剤が簡単にしかも安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1のa1、b1、c1、d1は、それぞれ、実施例1、2、3、4のゲル剤のpH値の経時変化を示すグラフであり、a2、b2、c2、d2は、それぞれ、実施例1、2、3、4のゲル剤のゲル強度の経時変化を示すグラフである。

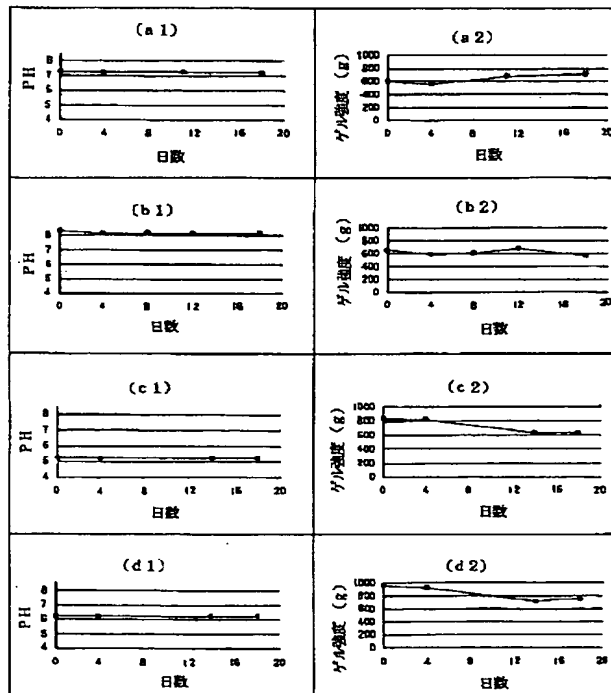
【図2】 図2のa1、b1は、それぞれ、比較例1、2のゲル剤のpH値の経時変化を示すグラフであり、a2、b2は、それぞれ、比較例1、2のゲル剤のゲル強度の経時変化を示すグラフである。

【図3】 図3は、ゲル強度測定装置の測定部を示す概略図である。

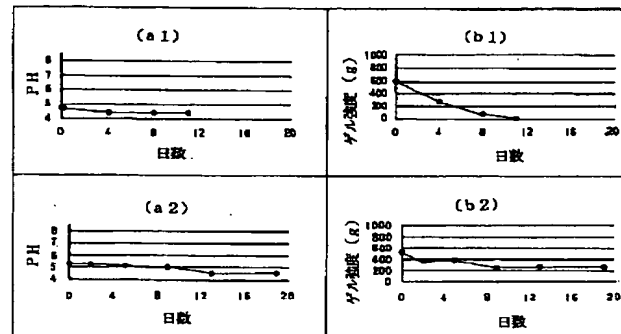
【符号の説明】

1… 感圧軸、2… 感圧軸のローター部、3… 水性ゲル剤、4… 筒状容器、5… 試料台、6… 感圧軸の固定部。

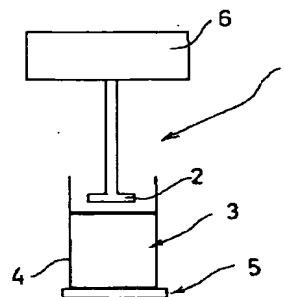
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4B041 LC05 LC07 LD03 LH05 LH07
LH09 LH10 LH16 LK17 LP22
4G065 AA01 AA06 AA07 AA09 AB01Y
AB02Y AB05Y AB10X AB11X
AB11Y AB14X AB16Y AB17Y
AB19X AB25Y AB35X BA01
BA09 BA14 BB08 CA15 DA01
EA06 FA01